



TITLE:

光電子分光法によるシリカ-水溶液 界面電気現象の研究(Abstract_要 旨)

AUTHOR(S):

倉橋, 直也

CITATION:

倉橋, 直也. 光電子分光法によるシリカ-水溶液界面電気現象の研究. 京都大学, 2018, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20931>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2018-04-01に公開

(続紙 1)

京都大学	博 士（理 学）	氏 名	倉 橋 直 也
論文題目	光電子分光法によるシリカ-水溶液界面電気現象の研究		
(論文内容の要旨)			
<p>光電子分光法は高真空を要するため固体や希薄気体が主な研究対象となってきたが、近年マイクロメートル程度の内径を持つ熔融石英キャピラリーから高圧液体を真空中に噴出させるマイクロジェット法が開発され、水溶液などの揮発性液体の光電子分光が開拓されつつある。しかし、こうして発生する液体ジェットは流動帯電現象によって電荷を帯びるため、液体から放出された光電子の運動エネルギーがシフトを受けるなど光電子分光に影響がある。本研究では、熔融石英キャピラリーから発生される液体ジェットの流動帯電現象を水溶液の塩濃度の関数として解析すると共に、塩濃度依存性の原因となるシリカ表面へのカチオンの吸脱着機構を解明することを目的とした。</p> <p>軌道放射光施設 SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL-17SU に静電半球型光電子エネルギー分析装置を設置し、水溶液の液体ジェットならびに液体ジェットから揮発した水蒸気の軟 X 線光電子分光を行った。液体ジェットの噴出しながら、その位置を軟 X 線によるイオン化点から遠ざけることによって、水蒸気の O(1s)光電子運動エネルギーを測定したところ、運動エネルギーはイオン化点と液体ジェットの距離に応じて変化した。そこで、ナトリウムイオンを含む 3 種の塩(NaX: X=I, Br, Cl)水溶液について光電子分光を行った結果、液体ジェットの電位が塩濃度と共に減少し、濃度 30 mM 付近を境に符号が正から負に変化することが明らかとなった。さらに、空气中で液体が運ぶ電荷を直接測定した結果でも、液体ジェットの帯電が 30 mM 付近で消失することが確認された。申請者は、電位が反転する原因は熔融石英内壁にナトリウムイオンが吸着することにより、特に濃度 30 mM を境に固体表面の電荷と特異吸着したイオンの電荷を合わせた界面の総電荷が負から正に符号反転することにあると推測した。実際、熔融石英表面にアミノ基を修飾させて表面が常に正電荷を持つように改変したキャピラリーの場合、液体ジェットの電流と電位は NaX の濃度によらず常に負であった。石英表面については SiO⁻基の酸塩基平衡が知られているが、SiO⁻にナトリウムイオンが特異吸着するだけでは、界面の電荷が負から正に変化することはない。申請者は石英を高温処理した場合に多く発生するシロキサン結合に注目し、その架橋酸素原子へのナトリウムイオンの特異吸着が起こると推測した。この推測を確かめるために、水和したナトリウムイオンの SiO⁻への吸着エネルギーを静電相互作用を仮定して見積もったところ、報告されている吸着自由エネルギー変化とほぼ良い一致を示したことから、同様の解析をシロキサン結合に関しても行ってナトリウムイオンの吸着平衡定数を推定した。そして、固液界面近傍の電荷平衡を Poisson-Boltzmann 方程式を数値計算して解析した結果、溶液のナトリウムイオン濃度が 6 mM 程度を境に固液界面電荷の符号が反転することを見出した。この結果は、実験的に観測された流動帯電の符号反転の起こる濃度と定性的に一致し、申請者の推測を裏付けた。</p> <p>また、申請者は、流動帯電現象が消失する濃度 30 mM において、液体の水や水和したハロゲン化物イオンの垂直束縛エネルギーを正確に測定することに成功した。これらの値は、今後の水溶液の光電子分光においてエネルギー校正に利用できる基準値として意義がある。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

石英は地球上に多く存在する重要な酸化物であり、日常生活においても広く用いられていることから、その化学平衡に非常に興味を持たれる。申請者の学位論文では、熔融石英キャピラリーから放出された水溶液の軟 X 線光電子分光という先端的な分光研究から出発しながら、キャピラリーから吐出された液体の帯電が符号反転するという興味深い現象を見出し、その原因を探るべく研究を進めている。申請者はその原因を石英界面での電荷平衡と推察し、平衡定数の知られていない吸着反応については、静電的相互作用エネルギーの見積もりと平衡定数の推測を行った上で、**Poisson-Boltzmann** 方程式を計算して定量的な考察を行った。その結果、これまでに議論されていなかったシロキサン結合の架橋酸素原子へのナトリウムイオンの吸着を考慮することで、流動帯電の符号反転が説明できることを見出した。

石英をベースにした液体の流動現象は、キャピラリーのみならずマイクロチップなどの分析化学においても広く応用されていることから、申請者の見出した単一電荷イオンの吸着による界面電荷の符号反転や流動帯電の変化は広く興味を持たれると判断される。また、流動帯電が消失する塩濃度において測定された光電子スペクトルは、液体の水や水和したハロゲン化物イオンの真の電子束縛エネルギーを与えることから、今後の溶液の光電子分光において重要な基準値となる。

以上のように、申請者は、石英という広汎に応用されている物質に関するイオン吸着に新たな知見を得ることに成功し、流動帯電現象について理解を深めた。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月17日に論文内容とこれに関連した口頭試問を行い、その結果合格と認めた。